

Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005

PCT/JP 03/13127

14.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

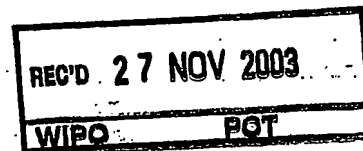
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 0 2 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 0 0 2 4 4]

出 願 人 丸尾カルシウム株式会社
Applicant(s):

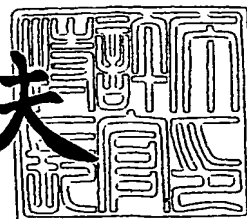


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 3 7 5 (

【書類名】 特許願
【整理番号】 02X15-1001
【提出日】 平成14年10月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09C 1/02
C01F 11/18
C08L101/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム
株式会社内

【氏名】 清水 清也

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地 丸尾カルシウム
株式会社内

【氏名】 柴田 洋志

【特許出願人】

【識別番号】 390008442

【氏名又は名称】 丸尾カルシウム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076820

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊丹 健次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012623

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂添加物、および該樹脂添加物を配合してなる樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭酸カルシウムからなる一次粒子の凝集体で構成され、前記凝集体と強度とが下記式 a) を満足することを特徴とする樹脂添加物。

$$a) \quad 5 \leq S_t \leq 25 \quad [MPa]$$

ただし、

S_t : 微小圧縮試験機で測定した凝集体粒子の引張り強度 [MPa]

【請求項 2】 炭酸カルシウムからなる一次粒子の間に、有機物・無機溶媒・無機塩から選ばれる少なくとも 1 種のバインダーが存在することを特徴とする請求項 1 記載の樹脂添加物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の樹脂添加物を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 4】 フィルム又は繊維である請求項 3 記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂添加物及び該添加物を配合してなる樹脂組成物に関し、更に詳しくは、樹脂からなるフィルム・繊維等に好適な滑り性を付与する、微小な炭酸カルシウムの一次粒子の凝集体からなる樹脂添加物と該添加物を配合してなる樹脂組成物、特に、フィルム及び繊維に関する。

尚、本発明において、フィルムはシートを包含する用語として使用される。

【0002】

【従来の技術】

樹脂は各種工業用途に広く使用されており、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート等のポリエステル樹脂や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィン樹脂は、その優れた物理的、化学的特性から、繊維やフィルムその他の各種成形品として幅広く使用されている。

例えばポリエチレンテレフタレートは、フィルムの分野において、磁気記録媒体用、コンデンサー用、熱転写リボン用、感熱孔版印刷原紙用、プリペードカード用等に用いられており、繊維の分野においては、タイヤコード、Vーベルト、コンベアベルトに代表されるゴム補強用繊維として、あるいは各種衣料用材料として大量に使用されている。

また、例えばポリプロピレンフィルムは、透明性や剛性等の諸特性とあいまって、食品、たばこ、カセットテープ等のオーバーラップ包装用途、合成紙を始めとする様々な分野に使用されている。

【0003】

これらの樹脂は、その成形加工時におけるハンドリング性の向上を目的に、あるいは製品として使用する際に滑り性が必要とされていることから、その樹脂表面に微粒子を含有させて適切な凹凸を作成して滑り性を付与している。

樹脂に微粒子を含有させる方法として、例えばポリエチレンテレフタレートの場合、合成時の残渣等から樹脂中に微粒子を析出させる内部析出法と、炭酸カルシウム・二酸化チタン・シリカ・タルク・カオリン・ゼオライト等の無機粒子を樹脂に配合する外部充填法がある。

【0004】

内部析出法、外部充填法のいずれの方法もそれぞれ長所と短所がある。例えば前者の場合、生成した粒子と樹脂との親和性が良好であるため、樹脂からの粒子脱落が少ないといった長所がある反面、生成する粒子の粒子径や量、均一な樹脂への分散等の制御が困難であり、樹脂表面に適切な凹凸を作成出来ない等の短所がある。

一方、無機粒子を配合する外部充填法は、配合量の調整と樹脂中での均一な分散、ある程度の粒径調整が可能であるという長所を有する反面、粒子と樹脂との親和性が劣るため、樹脂から粒子の脱落等の問題が生じるという短所がある。

【0005】

上記問題に対して、無機粒子の粒径・シャープネスといった粒度を向上させて不必要な微粒子や粗大粒子を除去し、更に無機粒子と樹脂との親和性を向上させる表面処理剤を無機粒子に表面処理することによって樹脂から粒子の脱落を防ぐ

方法が提案されている（特許文献 1、2 参照）。

また、粒度分布のシャープな球状シリカに、更に微小な球状シリカを結合させて粒子表面を凹凸状にすることによって、樹脂との親和性を向上させることが提案されている（特許文献 3 参照）。

更に、一次粒子の凝集体（二次粒子）からなる粒度の優れた炭酸カルシウムで、一次粒子の短径と二次粒子の長径、およびそれらの比を特定粒子により、樹脂との親和性を向上させることが提案されている（特許文献 4 参照）。

【0006】

上記技術は、それらが提案された当時の要求をクリアするか、または、それに近い状態まで達していたが、携帯電話・パソコン等の IT 機器や、PDP・LCD 等の FDP が高度に発達した現在では、磁気記録特性や電気特性、光拡散性等に対する要求も極めて高くなっており、更なる改良が望まれている。

また、オーバーラップ包装用途に使用されるフィルムでも、近年の価格破壊等の社会現象によってコストダウンが要求されており、製造時間短縮といった製造工程にも改善・改良が求められており、製造工程の改善・改良に伴って、それに添加される粒子の改良・改良が求められている。

【0007】

先述の特許文献 1、2 の場合、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム製造時の延伸によって、樹脂と粒子の間に生じるボイドと呼ばれる空隙が生じる現象があり、発明がなされた当時はそのボイドが発生しても、物性・技術的に問題にならないレベルであった。

しかし、技術の進歩によってより薄いフィルムが要求される昨今では、延伸時により高い応力がかかり、ボイドの生成も以前以上に顕著になるなどボイドの抑制が困難となり、場合によっては粒子が裂壊しフィルムの滑り性が期待できなくなる等の現象が生じている。

また、特許文献 3 の場合、その分散が極めて良好であることと樹脂との親和性が高いことから、コンデンサーや磁気記録媒体のベースフィルム用の二軸延伸ポリエチレンテレフタレート等に用いられていたが、微小シリカ粒子の表面に存在するシラノール基やそれに付着する水分が、樹脂の合成を阻害しゲル化する等の

問題や、樹脂の合成時に気泡を生成する等の問題が生じている。

更に、特許文献 4 は、特許文献 1、2 と特許文献 3 の欠点を補完し、長所を具備するものとして期待されたが、両者の中間程度の物性しか発揮せず、要求されている物性を具備しているとは云い難い。

【0008】

【特許文献 1】

特開昭 64-4240 号公報

【特許文献 2】

特開平 7-196316 号公報

【特許文献 3】

特開平 5-4812 号公報

【特許文献 4】

特許第 3260881 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる実状に鑑み、上記問題点を解消し、樹脂との親和性が優れた炭酸カルシウムを合成樹脂の添加物として提供し、併せて該添加物を配合したフィルム、繊維等の樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、炭酸カルシウムからなる微小な一次粒子の凝集体で構成し、その一次粒子同士が制御された特定の強度で結合し、更に粒子表面にシラノール基の如き親水基がないことから、樹脂のゲル化や気泡生成の原因となる水分の吸着が少なく、樹脂との親和性が優れ、簡便かつ安価に製造できる炭酸カルシウムが合成樹脂の添加物として好適であることを見出し本発明を完成した。

【0011】

即ち、本発明の第一は、炭酸カルシウムからなる一次粒子の凝集体で構成され、前記凝集体と強度とが下記式 a) を満足することを特徴とする樹脂添加物を内

容とする（請求項 1）。

a) $5 \leq S_t \leq 25$ [MPa]

ただし、

S_t : 微小圧縮試験機で測定した凝集粒子の引張り強度 [MPa]

【0012】

好ましい態様として、炭酸カルシウムからなる一次粒子の間に、有機物・無機溶媒・無機塩から選ばれる少なくとも 1 種のバインダーが存在することを特徴とする請求項 1 記載の樹脂添加物である（請求項 2）。

【0013】

本発明の第二は、請求項 1 又は 2 記載の樹脂添加物を含有してなることを特徴とする樹脂組成物を内容とする（請求項 3）。

【0014】

好ましい態様として、フィルム又は繊維である請求項 3 記載の樹脂組成物である（請求項 4）。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の第一である樹脂添加物は、微小な炭酸カルシウムの一次粒子からなる凝集体であり、特定の強度を満足することを特徴とする。

これは、本発明の添加物が樹脂に配合された後、その製造工程や製品として使用時に受ける、延伸・圧縮等の応力に対して、凝集体を構成する一次粒子が移動することによって受けた応力を緩和させる作用によって、樹脂と粒子の親和性が向上することによる。樹脂添加物が単一粒子の場合、上述の一次粒子の移動による応力緩和が期待できず、例えば 2 軸延伸によるボイドや粒子の裂壊が生じる可能性があり好ましくなく、また磁気記録媒体のベースフィルムに使用された場合、その使用時にガイドピン等との接触による粒子の破壊や、粒子の脱落を生じ好ましくない。

【0016】

本発明の最大の特徴である樹脂添加物を構成する凝集体の引張り強さ S_t は、 $5 \leq S_t \leq 25$ [MPa] であることが必要であり、好ましくは $10 \leq S_t \leq 23$ [M

Pa〕、より好ましくは $15 \leq S_t \leq 20$ [MPa] である。

凝集体の引張り強さ S_t が 5 MPa 未満の場合、一次粒子の結合が弱いために凝集粒子が崩壊しやすく、樹脂の製造工程において簡単に崩壊してしまい、フィルムに配合された場合に、その表面に所望の凹凸を付与することが出来ず好ましくない。また、凝集体の引張り強さ S_t が 25 MPa を超えると、粒子自体の強度が強く、結果的に凝集体として期待した作用を示さず、単一粒子と同じ挙動を示すため好ましくない。

なお、本発明において凝集体の引張り強さ S_t は、島津製作所製・島津微小圧縮試験機 MCT-W500-J を使用し、凝集体 100 個を選んで測定しその平均値で示す。

【0017】

本発明の樹脂添加物を構成する凝集体は、炭酸カルシウムの一次粒子が三次元的に凝集して形成されており、その一次粒子同士の結合力が制御されていることに特徴を有する。

一次粒子の結合力を制御するメカニズムは明らかでないが、制御方法のひとつとしては、有機物・無機溶媒・無機塩から選ばれる少なくとも 1 種のバインダーを使用する方法があり、このバインダーが一次粒子間に存在し、一次粒子同士の結合力を調整するためと考えている。

【0018】

結合力を制御する他の方法としては、水酸化カルシウム-水懸濁液にキレート剤を添加して炭酸化する方法があり、添加するキレート剤が一次粒子間の結合力に何らかの影響を与えており、更にそのキレート剤のカルシウムイオンに対する反応安定化定数 pK_a が、炭酸カルシウムの一次粒子に間の結合力を左右していることが本発明者らの検討で明らかになっている。

【0019】

上述の特徴を有する微小な一次粒子の凝集体で構成される炭酸カルシウムは、樹脂との親和性に優れ、樹脂に滑り性、耐ブロッキング性、耐スクラッチ性を付与しうる樹脂添加物であるが、更に、下記の如く、粒度特性を制御することにより更に好ましい樹脂添加物が提供される。

【0020】

本発明の樹脂添加物を構成する凝集体の一次粒子の粒径 d_x は、好ましくは、 $d_x \leq 0.5$ [μm]、より好ましくは $d_x \leq 0.2$ [μm]、更に好ましくは $d_x \leq 0.1$ [μm] である。

凝集体を構成する一次粒子の粒径 d_x が $0.5 \mu\text{m}$ を超えると、凝集体を構成せずに分散しやすく、また凝集してもその粒子間の結合力が弱いため、結果的に凝集体として期待した作用を示さず、先述の単一粒子と同じ挙動を示す場合があり好ましくない。

なお、一次粒子の粒径 d_x は、走査型電子顕微鏡ないし透過型電子顕微鏡視野からデジタイザー等で選んで測定して得ることが出来る。

【0021】

また、市販の粒度分布計等で計測される、本発明の樹脂添加物を構成する凝集体の平均粒径 d_{50} は、好ましくは $1 \leq d_{50} \leq 15$ [μm] で、より好ましくは $1.5 \leq d_{50} \leq 10$ [μm]、更に好ましくは $2 \leq d_{50} \leq 8$ [μm] である。

該測定での凝集体の粒径 d_{50} が $1 \mu\text{m}$ 未満の場合、フィルムに配合された場合に、ヘイズや光拡散性、電気特性等の要求される物性を損なわずに、フィルム等の表面に適切な凹凸を付与することが出来ず好ましくない。また、 d_{50} が $15 \mu\text{m}$ を超えると、フィルムに配合された場合にその美観を損ね、磁気記録媒体やコンデンサー等のベースフィルムに用いられた場合に、ガイドとの接触による粒子の脱落や、絶縁性不良等の問題を起こし、商品価値の低下を招く場合があり好ましくない。

なお、本発明の凝集体を計測する市販の粒度分布計は、いずれの測定原理・方法を用いるものでも良いが、マイクロトラック FRA レーザー式粒度分布計が、その簡便さや正確さ、再現性から好ましく用いられる。

【0022】

また、本発明の樹脂添加物を構成する凝集体の粒度分布がシャープであることが好ましく、そのシャープネスの指数 α として、例えば市販の粒度分布計で測定される篩通過側累計 90% 粒子径 d_{90} と篩通過側累計 10% 粒子径 d_{10} の差を平均粒径 d_{50} で割った値（下記式）が挙げられる。

$$\alpha = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

本発明の樹脂添加物を構成する凝集体のシャープネス α は、 $0 \leq \alpha \leq 2.5$ [ー] であることが好ましい。 α が 2.5 を超えると、不要な微小粒子や粗大粒子を多く含むため、フィルムに配合した場合に、その表面に剛性や光透過性等の他物性を損なわずに適切な凹凸を付与することが出来ず好ましくない。なお、 α が 0 未満を示すことはありえない。

【0023】

また本発明の樹脂添加剤は、本発明の凝集体を構成する一次粒子が炭酸カルシウムであることから、先述のシリカゾルの様に粒子表面にシラノール基がなく、それ故、吸湿による問題をおこさないことを特徴とする。

本発明では、吸湿性を表す指標 R_H として、105℃の温度条件下に2時間放置後、85℃・85%RHの条件下で2時間放置し、85℃・85%RHの条件での放置前後の含水分率を測定して、両者の比で表す。

吸湿性を表す指標 R_H は $1 \leq R_H \leq 3$ であることが好ましく、 $1 \leq R_H \leq 2$ がより好ましく、 $1 \leq R_H \leq 1.5$ がさらに好ましい。 R_H が 3 を超えると吸湿性が強く、吸湿した水分が樹脂に配合されると既述の如き様々な問題を起こすため好ましくない。なお、 R_H が 1 未満になると、本発明の目的においては非常に好ましいと考えられるが、本発明者らの検討ではそのような結果は得られなかった。

【0024】

本発明の樹脂添加物を構成する炭酸カルシウムは、粒子の安定性、分散性等の付与を目的として、本発明を妨げない範囲で、脂肪酸・脂環族カルボン酸・芳香族カルボン酸、それらのスルホン酸、樹脂酸ならびにそれらの金属塩・アンモニウム塩・エステル、カップリング剤、シリコンオイル、パラフィン、および α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と重合性を有する単量体との共重合物、それらのアルカリ金属塩・アンモニウム塩・アミン、各種燐酸エステル類より選択した一種以上で表面処理することが可能である。

上記の表面処理剤について、粒子の安定性、分散性等の物性や、用途、環境への影響、ハンドリング性、コストの観点から、例えば二軸延伸ポリプロピレンフ

フィルムを始めとするポリオレフィン樹脂用途には脂肪酸やその金属塩、燐酸エステルが好ましく、燐酸エステルと脂肪酸の両者による表面処理が更に好ましい。

また、例えば二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを始めとするポリエステル樹脂用途は、ポリアクリル酸、および α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と重合性を有する単量体との共重合物のアンモニウム塩、燐酸エステルが好ましく用いられ、燐酸エステルと α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と重合性を有する単量体との共重合物のアンモニウム塩の両者による表面処理が更に好ましい。

【0025】

本発明に使用する脂肪酸・脂環族カルボン酸・芳香族カルボン酸・樹脂酸としては、例えば、カプロン酸・カプリル酸・カプリン酸・ラウリン酸・ミリスチン酸・パルミチン酸・ステアリン酸・アラキジン酸・ベヘニン酸・リグノセリン酸等の飽和脂肪酸、ソルビン酸・エライジン酸・パルミトレイン酸・オレイン酸・リノール酸・リノレン酸・セトレイン酸・エルカ酸・リシノール酸等の不飽和脂肪酸、シクロペンタン環やシクロヘキサン環を持つナフテン酸等の脂環族カルボン酸・酢酸・酪酸、安息香酸・フタル酸等に代表されるベンゼンカルボン酸類・ナフトエ酸やナフタル酸等のナフタレンのカルボン酸等の芳香族カルボン酸、アビエチン酸・ピマル酸・パラストリン酸・ネオアビエチン酸等の樹脂酸が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。中でも炭酸カルシウムとの反応性や、粒子の安定性、分散性付与の点でステアリン酸ないしラウリン酸の使用が好ましい。

【0026】

脂肪酸・脂環族カルボン酸・芳香族カルボン酸・樹脂酸の金属塩・アミン塩として例えば、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム・ナトリウム、ステアリン酸バリウム・カルシウム・亜鉛・カリウム・コバルト(II)・錫(IV)・ナトリウム・鉛(II)等の飽和脂肪酸塩、オレイン酸亜鉛・カリウム・コバルト(II)・ナトリウム・カリウムジエタノールアミン塩等の不飽和脂肪酸塩、ナフテン酸鉛、シクロヘキシル酪酸鉛等の脂環族カルボン酸塩、安息香酸ナトリウムやサリチル酸ナトリウム等の芳香族カルボン酸塩が挙げられる。こ

れらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

【0027】

また、本発明の炭酸カルシウムの表面処理時または以前に、既述の脂肪酸・脂環族カルボン酸・芳香族カルボン酸・樹脂酸にリチウム・ナトリウム・カリウム・ルビジウム・ベリリウム・マグネシウム・カルシウム・ストロンチウム・バリウム・亜鉛・アルミニウム・鉛・コバルト・錫・アシル基を持つ化合物を混合・反応させて脂肪酸・脂環族カルボン酸・芳香族カルボン酸・樹脂酸の金属塩・アミン塩を適宜作成しても良い。

【0028】

以上の脂肪酸・脂環族カルボン酸・芳香族カルボン酸・樹脂酸の金属塩の中でも炭酸カルシウムとの反応性や、粒子の安定性、分散性付与の点でミリスチン酸カリウムないしラウリン酸カリウムの使用が好ましい。

【0029】

脂肪酸・脂環族カルボン酸・芳香族カルボン酸・樹脂酸のエステルとしては、例えば、カプロン酸エチル・ビニル、アジピン酸ジイソプロピル、カプリル酸エチル、カプリン酸アリル・エチル・ビニル、セバシン酸ジエチル・ジイソプロピル、イソオクタン酸セチル、ジメチルオクタン酸オクチルドデシル、ラウリン酸メチル・ブチル・ラウリル、ミリスチン酸メチル・イソプロピル・セチル・ミリスチル・イソセチル・オクチルドデシル・イソトリデシル、パルミチン酸メチル・イソプロピル・オクチル・セチル・イソステアリル、ステアリン酸メチル・ブチル・オクチル・ステアリル・コレステリル、イソステアリン酸イソセチル、ベヘニン酸メチル・ベヘニル等の飽和脂肪酸エステル、オレイン酸メチル、リノール酸エチル・イソプロピル、オリーブオレイン酸エチル、エルカ酸メチル等の不飽和脂肪酸エステル、その他、長鎖脂肪酸高級アルコールエステル、ネオペンチルポリオール（長鎖・中鎖を含む）脂肪酸系エステルおよび部分エステル化合物、ジペンタエリスリトール長鎖脂肪酸エステル、コンプレックス中鎖脂肪酸エステル、12-ステアロイルステアリン酸イソセチル・イソステアリル・ステアリル、牛脂脂肪酸オクチルエステル、多価アルコール脂肪酸エステル／アルキルグリセリルエーテルの脂肪酸エステル等の耐熱性特殊脂肪酸エステル、安息香酸エス

テル系に代表される芳香族エステルが挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ 2 種以上組み合わせて用いられる。中でも炭酸カルシウムとの反応性や、粒子の安定性、分散性付与の点で多価アルコール脂肪酸エステルの多価アルコールステアリン酸またはパルミチン酸ないし、ステアリン酸ステアリルの使用が好ましい。

【0030】

脂肪族・脂環族・芳香族のスルホン酸の例としては、スルホ琥珀酸・ジオクチルスルホ琥珀酸・ラウリルスルホ酢酸・テトラデセンスルホン酸等のスルホン酸、ラウリル・ミリスチル・パルミチン・ステアリン・オレイン・セチル等のアルキル基からなるアルキル硫酸、ポリオキシエチレン(2) ラウリルエーテル硫酸・ポリオキシエチレン(3) ラウリルエーテル硫酸・ポリオキシエチレン(4) ラウリルエーテル硫酸・ポリオキシエチレン(3) アルキルエーテル硫酸・ポリオキシエチレン(4) ノニルフェニルエーテル硫酸等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、直鎖(C₁₀, C₁₂, C₁₄) アルキルベンゼンスルホン酸・分岐アルキルベンゼンスルホン酸・ナフタレンスルホン酸・ドデシルベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ 2 種以上組み合わせて用いられる。中でも炭酸カルシウムとの反応性や、粒子の安定性、分散性等の点でドデシルベンゼンスルホン酸の使用が好ましい。

【0031】

脂肪族・脂環族・芳香族のスルホン酸の金属塩の例として、上記の脂肪族・脂環族・芳香族のスルホン酸のナトリウム塩が一般的であるが、本発明の炭酸カルシウムの表面処理時または以前に、既述の脂肪族・脂環族・芳香族スルホン酸にリチウム・ナトリウム・カリウム・ルビジウム・ベリリウム・マグネシウム・カルシウム・ストロンチウム・バリウム・亜鉛・アルミニウム・鉛・コバルト・錫・各種アミン等の化合物を混合・反応させて脂肪族・脂環族・芳香族の金属塩を適宜作成しても良いが、中でも炭酸カルシウムとの反応性や、粒子の安定性、分散性付与の点でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの使用が好ましい。

【0032】

シランカップリング剤の例としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン

、ビニルトリテトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。炭酸カルシウム粒子自体の疎水性付与の点で、ビニルトリメトキシシラン、及び β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランの使用が好ましい。

【0033】

α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と重合性を有する単量体との共重合物、ならびにそれらのアルカリ金属塩・アンモニウム塩・アミンの例として、アクリル酸・メタクリル酸・クロトン酸・マレイン酸・イタコン酸とそれらの金属塩・アンモニウム塩・アミン、および該 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と重合性を有する単量体との共重合物とそれらの金属塩・アンモニウム塩・アミンが挙げられる。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と重合性を有する単量体として、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステル、アルコキシ基を有するアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキシル基を有するアクリレートおよびメタクリレート、 α 、 β -モノエチレン性不飽和ヒドロキシエステル、ポリアルキレングリコールモノアクリレートおよびモノメタクリレート、ビニルエステル、ビニル系芳香族、不飽和ニトリル、不飽和ジカルボン酸エステル、ビニルエーテル、共役ジエン、鎖状オレフィン、環状オレフィンがあげられる。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

中でも、アクリル酸とポリエチレングリコールモノメタクリレートの共重合物で、全カルボン酸の60%がナトリウムイオンで中和されているものや、アクリル酸とメタクリル酸ブチルの共重合物で、全カルボン酸の20%がアンモニウムイオ

ンで中和されているものが好ましい。

【0034】

燐酸エステル例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、2-エチルヘキシルホスフェート、ブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、クレジルジ-2, 6-キシレニルホスフェート、レゾルシノールジフェノールホスフェート、各種芳香族縮合燐酸エステル、2-クロロエチル、クロロプロピルホスフェート、ジクロロプロピルホスフェート、トリプロモネオペンチルホスフェート、含ハロゲン縮合燐酸、ビス-2-エチルヘキシルホスフェート、ジイソデシルホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、2-ブチルヘキシルアシッドホスフェート、イソデシルアシッドホスフェート、モノイソデシルホスフェート、トリフェニルホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイト、ジフェニルホスホクロリデート、フェニルホスホロジクリデート、ポリオキシエチレンラウリルエーテル燐酸、アルキル基が12~15のポリオキシアルキルエーテル燐酸、同ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸、同ポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテル燐酸が挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。なかでも二軸延伸ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィン用途に使用される場合は、2-エチルヘキシルホスフェートやトリクレジルホスフェートが、また二軸延伸ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル用途に使用される場合は、トリメチルホスフェートやトリエチルホスフェートが好ましく用いられる。

【0035】

上記の表面処理剤の処理量は、本発明で得られる樹脂添加物が使用される樹脂の種類・用途によって適宜選択されるが、例えば樹脂フィルムに配合される場合、粒子100重量部に対して通常、0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部で

ある。

表面処理剤の処理量が、0.01%未満の場合、表面処理剤の十分な効能が認められず、製造時のハンドリングの悪化とコストアップを招く傾向があり好ましくない。また表面処理量が20重量部を超えると、例えば樹脂フィルムに添加した場合、重合時の反応性やフィルムの透明性を損なう等の問題を生じる可能性があるため好ましくない。

【0036】

本発明の樹脂添加物がフィルムの耐ブロッキング剤として使用される場合、粒子の形状や硬さ・樹脂との親和性・光学的特長や剛性に加えて、本発明で見いだした一次粒子の移動に伴う応力緩和等の物性が同じであれば、空隙を有し粒子個体の比重が小さい方が、添加する重量が少なくすむことから製品の重量を軽減でき、産業上有利である。

本発明の樹脂添加物は、一次粒子の凝集体で構成されていることから粒子間に空隙を有しており、粒子個体（凝集体）の比重は単一粒子のそれに比べて軽いので、その点からも好ましい。

【0037】

本発明では、上記の粒子個体の比重の比較・測定は、乾粉のかさ比重 d_s で行う。

本発明の凝集体のかさ比重 d_s は、 $500 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 \leq d_s$ であることが好ましく、 $800 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 \leq d_s$ がより好ましく、 $1000 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 \leq d_s$ が更に好ましい。なお、かさ比重は、炭酸カルシウムの凝集体自体の測定値であることが好ましいが、上述の表面処理剤によって凝集体の粒子表面を改質して使用する場合は、表面処理後の値の方が実際の使用時の状態を表しており、場合に依りて選択することが好ましい。

なお、本発明においてかさ比重はJIS-K5101 に従って測定する。

【0038】

また、上記と同様の理由で本発明の樹脂添加物は、高い比表面積を有することが好ましく、本発明の炭酸カルシウムのBET比面 S_w は、 $30 \text{ m}^2/\text{g} \leq S_w$ であることが好ましく、 $50 \text{ m}^2/\text{g} \leq S_w$ がより好ましく、 $100 \text{ m}^2/\text{g} \leq S_w$ が

更に好ましい。

【0039】

本発明の樹脂添加物は、水酸化カルシウム－水懸濁液に、キレート剤、有機物・無機溶媒・無機塩からなるバインダーから選ばれる少なくとも1種を添加し、炭酸ガス含有気体を吹き込んで水酸化カルシウムの炭酸化を行うことによって得られる。

【0040】

なお、本発明の特徴である炭酸カルシウムの一次粒子間の結合力等の調整を目的として、本発明の内容を阻害しない範囲で、炭酸ガス含有気体の吹き込みを炭酸化の途中で停止し、該懸濁液に上記の水酸化カルシウム－水懸濁液を添加して混合後に、再び炭酸ガス含有気体を吹き込んで炭酸化を行い、樹脂添加物である炭酸カルシウムを得ることも可能である。

【0041】

キレート剤は、金属イオンに配位して多座配位子の金属キレート化合物を形成し、Caイオンとの安定化定数 pK_a が 1～50 の範囲にある以下の有機化合物で、例えば蔞酸・マレイン酸・トリカルバリル酸等の脂肪族カルボン酸類、グリコール酸・クエン酸・酒石酸・リンゴ酸・ピルビン酸等のオキシカルボン酸またはケトカルボン酸、チオグリコール酸・チオグリコール酸等のチオカルボン酸類、トリメリット酸・ピロメリット酸・サリチルアルデヒド等の芳香族カルボン酸または芳香族アルデヒド類、ヘキサメタ燐酸・ピロ燐酸・トリポリ燐酸・ポリ燐酸・ウルトラ燐酸等の縮合燐酸類、クロモトロープ酸・タイロン等の芳香族スルホン酸類、イミノニ酢酸・ニトリロ三酢酸・エチレンジアミンニ酢酸・ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸・エチレンジアミン四酢酸等のアミノポリカルボン酸類、グルタミン酸・アスパラギン酸・アルブミン・ゼラチン・カルボキシペプチターゼ等のアミノ酸またはタンパク質類、プリン・フラビンモノヌクレオシド等のプリン塩基類またはヌクレオシド類、ペニシリン等の抗生物質、エリオクロムブラック等の金属比色指示薬類、ジメチルグリオキシム・メチルオキシシム・アセチルアセトン等のオキシシムまたはケトン類、トリエタノールアミン・ヒドロキシエチルアミン等のアミン類、およびこれらのナトリウム・カリウム塩が挙げら

れ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。オキシカルボン酸類や縮合燐酸類、アミノポリカルボン酸類およびそのナトリウム・カリウム塩が好ましく、中でもCaイオンとの安定化定数 pK_a が2～12の範囲にあるクエン酸、ニトリロ三酢酸・ヒドロキシエチル二酢酸・トリポリ燐酸およびそのナトリウム・カリウム塩が好ましく用いられる。

【0042】

キレート剤の安定化定数 pK_a が50を超えると、水酸化カルシウムの炭酸ガスによる炭酸化とキレート剤に補足されたカルシウムイオンの炭酸塩化が別個に進行し、本発明の樹脂添加物である炭酸カルシウムが得られにくく好ましくない。

また、 pK_a が1未満の場合、得られる炭酸カルシウムはキレート剤が無添加の場合と同様、一般の工業用途に用いられているコロイド炭酸カルシウムであり、本発明の目的とする物性を具備する炭酸カルシウムからなる樹脂添加物が得られにくく好ましくない。

【0043】

本発明に用いられる有機物・無機溶媒・無機塩からなるバインダー成分として、砂糖、デキストロース、コーンシロップ、ゼラチン、グルー、澱粉、カゼイン、カルボキシメチルセルロース類、ポリビニルアルコール、グリコール、ポリエチレングリコール、アルコール類、ポリエチレンオキサイド、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と重合性を有する単量体との共重合物、およびそれらのアルカリ金属塩・アンモニウム塩・アミン、ラテックス、タール、ピッチ、アルミナゾル、シリカゾル、シリカゲル、水ガラス（オルト珪酸ソーダ・メタ珪酸ソーダ）、微粉末シリカ、多孔質シリカ、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、硫酸マグネシウム、アラビアゴム、アルギン酸ソーダが挙げられ、これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。中でも水ガラス、硫酸アルミニウムが好ましい。

【0044】

本発明の第二である、本発明で得られた樹脂添加物を含有する樹脂、及び樹脂成型品の種類として特別な制限はないが、熱可塑性樹脂として例えばポリエチレ

ン・ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン・ポリ酢酸ビニル・ポリ
アクリル酸エステル・ポリアクリル酸アミド・ポリエステル・ポリアクリロニト
リル・ポリアミド・ポリ塩化ビニル・ポリ塩化ビニリデン等が例示され、また熱
硬化性樹脂として例えばフェノール樹脂・エポキシ樹脂・不飽和ポリエステル樹
脂・アルキド樹脂・尿素樹脂・メラミン樹脂・ウレタン樹脂・珪素樹脂等が例示
され、中でもポリオレフィン樹脂や不飽和ポリエステル樹脂のフィルムに好適で
あり、特にそれらの二軸延伸フィルムに極めて有用である。

【0045】

ポリオレフィン樹脂としては、透明で結晶性の自己支持性フィルム形成能を有
するものであれば特に限定されないが、例えば炭素数2～12程度の α -オレフ
インの単独、あるいは2種以上の結晶性共重合体が挙げられる。

具体的には、例えばポリエチレン・ポリプロピレン・ポリ-4-メチルペンテ
ン1、エチレン-プロピレンのランダムまたはブロック共重合体、エチレン-プ
ロピレン-ブテンの共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキセンの共重合体等を
挙げることが出来、中でもポリプロピレンや50重量%以上のプロピレンと他の α -
オレフィンとの重合体が好ましく、特にエチレン含有量が0～6重量%のプロ
ピレン重合体が好ましい。

また、これらのポリオレフィン樹脂は結晶性であり、アイソタクティックイン
デックス(II)が通常40以上、中でも60以上、特に90以上のものが適する。

更に成形できるものに限られるが、通常はメルトフローレート(MFR)が0.
01～100 g/分、0.1～50 g/分が好ましく、0.1～10 g/分が特に好ましい。

【0046】

また、不飽和ポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコ
ールを主成分とするポリエステル樹脂であれば特に制限はなく、この不飽和ポリ
エステル樹脂は実質的に線状で、フィルム形成時に熔融によるフィルム形成性を
有する。

【0047】

芳香族ジカルボン酸として、例えばテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、
イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボ

ン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、アンスラセンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族グリコールとしては、例えばエチレングリコール・トリメチレングリコール・テトラメチレングリコール・ペンタメチレングリコール・ヘキサメチレングリコール・デカメチレングリコール等、炭素数2～10のポリメチレングリコール、あるいはシクロヘキサニンジメタノールの如き脂環族ジオール等を挙げることが出来る。

【0048】

本発明においてポリエステル樹脂としては、例えばアルキレンテレフタレート及び／またはアルキレンナフタレートを主たる構成成分とするものが好ましく用いられ、中でもポリエチレンテレフタレートやポリエチレン-2,6-ナフタレートや、芳香族ジカルボン酸成分の80%以上がテレフタル酸、及び／または2,6-ナフタレンジカルボン酸であり、グリコール成分の80%以上がエチレングリコールである共重合体が好ましい。

【0049】

本発明の樹脂添加物が、それを配合してなる本発明の樹脂に配合される割合は、樹脂の種類・用途によって適宜選択されるが、例えば合成樹脂フィルムに配合される場合、通常、樹脂100重量部に対して0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部である。

本発明の樹脂添加物が0.01重量部未満の場合、配合する樹脂表面に適切な凹凸を作ることが困難になり、要求される滑り性を付与することが出来ない。本発明の樹脂添加物の配合割合が5重量部を超えると、例えば樹脂フィルムに添加した場合、フィルムの透明性や剛性、延伸性を損なうため好ましくない。

【0050】

本発明の樹脂添加物は、配合する樹脂の滑り性付与を主たる目的とするが、その効能が顕著に発揮されるのは樹脂からなるフィルムの如き、製造工程・使用時に平滑性が重要視される用途であり、未延伸、一軸延伸、二軸延伸フィルムのいずれにおいても効能が発揮されるが、最大の効能が発揮されるのは二軸延伸フィルムである。

【0051】

本発明の樹脂添加物を樹脂に含有させる方法に制限はなく、例えば混練機による樹脂との混合でも、例えばポリエチレンテレフタレートの方の原料であるエチレングリコールに混合・分散させ、そのエチレングリコールとテレフタル酸を重合することによって、本発明の樹脂添加物を含有する方法を用いても良い。

【0052】

本発明の樹脂組成物に配合される他の成分について特に制限はなく、必要に応じて他の組成のブロッキング防止剤、例えば合成球状シリカやシリカゲル、 α 、 γ -アルミナ、珪酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化チタン、カオリン、クレー、タルク、硫酸バリウム、本発明の樹脂添加物以外の炭酸カルシウム、ACP・FAP・OCP・TCP・DCP・DCPD等の燐酸カルシウム化合物等を、目的に応じて1種または2種以上を本発明の効能を妨げない範囲で配合することも可能である。

【0053】

更に、ポリオレフィン・ポリエステル等の樹脂に使用される他の添加剤、例えば顔料・染料・紫外線吸収剤・各種安定剤・酸化防止剤・遮光剤・加工助剤・帯電防止剤・抗菌剤・脱臭剤・農薬・香料等を目的に応じて1種または2種以上を本発明の効能を妨げない範囲で配合することも可能である。

【0054】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0055】

実施例 1

水酸化カルシウム－水懸濁液に、ヒドロキシエチルエチレンジアミノトリ酢酸ソーダ（HEDTA；キレート剤：Caイオンとの $pK_a 8.5$ ）を理論上反応して得られる炭酸カルシウムの5重量%添加し、炭酸ガス含有気体を、懸濁液の導電率が $2500 \mu S/cm$ になった時点で、トリポリリン酸ソーダ（STPP；キレート剤：Caイオンとの $pK_a 6.5$ ）を理論上反応して得られる炭酸カルシウムの2重量%添加した後、 pH が7.0になるまで吹き込んで水酸化カルシウムの炭酸化を行い

、引張り強度が16.3MPaの炭酸カルシウム凝集体からなる樹脂添加物を得た。

本実施例で得られた炭酸カルシウムの物性と、表面処理（樹脂添加物に対して1.5重量%に相当するステアリン酸で表面処理）した樹脂添加物のかさ比重を表1に示す。

【0056】

実施例2～6、比較例1, 2

水酸化カルシウム濃度、添加剤とその添加量、液温、炭酸ガス含有気体の炭酸濃度や流量を変更し、実施例1と同じ方法で水酸化カルシウムの炭酸化を行い、表1に示す物性を有する炭酸カルシウムからなる樹脂添加物を得た。

実施例2～6、比較例1, 2で得られた炭酸カルシウムの物性と、該炭酸カルシウムを乾粉化後に表面処理（樹脂添加物に対して1.5重量%に相当するステアリン酸で表面処理）した樹脂添加物のかさ比重を表1に示す。

【0057】

比較例3

エチレングリコール4kgに生石灰粉670gを投入して攪拌し、さらにエチレングリコールを15kg加えて生石灰－エチレングリコールスラリーを調製した。

該スラリーに炭酸濃度30vol%の炭酸ガスを66.7リットル/分で吹き込んで生石灰の炭酸化を行い、炭酸カルシウムからなる樹脂添加物を得た。

得られた炭酸カルシウムの物性と、該炭酸カルシウムを乾粉化後に表面処理（樹脂添加物に対して1.5重量%に相当するステアリン酸で表面処理）した樹脂添加物のかさ比重を表1に示す。

【0058】

比較例4

濃度0.6mol/Lの炭酸ナトリウム溶液、濃度0.6mol/Lの塩化カルシウム溶液、濃度0.025mol/Lの水酸化ナトリウム溶液を各々100L調整し、炭酸ナトリウム溶液と水酸化ナトリウム溶液を混合後、該混合溶液と塩化カルシウム溶液を各々17.0℃に調整した。

その後、塩化カルシウム溶液100Lを、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液200Lに、攪拌下(50rpm、以下同じ)で270秒かけて滴下混合し炭酸化

反応を行った。

得られた炭酸カルシウム懸濁液を、攪拌下で1時間放置し、懸濁液中の炭酸カルシウムに対して0.4重量%相当量のヘキサメタリン酸ナトリウムを懸濁液に添加し20分間攪拌して、炭酸カルシウムからなる樹脂添加物を得た。

得られた炭酸カルシウムの物性と、該炭酸カルシウムを乾粉化後に表面処理（樹脂添加物に対して1.5重量%に相当するステアリン酸で表面処理）した樹脂添加物のかさ比重を表1に示す。

【0059】

比較例 5

市販のフィルム用の耐ブロッキング材であるシリカ粒子（水沢化学（株）製Mizukasil P-527）を準備し、樹脂添加物とした。

該シリカ粒子の物性を表1に示す。

【0060】

【表 1】

粒子の物性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
引張り強度 St [Mpa]	15.6	19.4	11.2	22.8	6.3	24.4	35.3	4.2	33.3	26.3	12.4
一次粒子径 dx [μm]	0.05	0.05	0.08	0.02	0.08	0.02	0.01	0.8	0.01	2.52	0.01
平均粒径 d ₅₀ [μm]	2.24	0.94	6.24	2.48	4.98	15.6	1.09	4.87	0.41	2.48	3.13
90%粒径 d ₉₀ [μm]	4.85	2.65	13.15	7.25	8.73	37.3	5.14	9.62	0.67	3.11	6.34
10%粒径 d ₁₀ [μm]	0.62	0.32	0.86	0.54	1.97	10.7	0.14	2.34	0.25	1.58	0.48
シャープネス α [—]	1.89	2.48	1.97	2.71	1.36	1.71	4.59	1.49	1.02	0.62	1.87
吸湿性 R _H [—]	1.40	1.30	1.50	1.40	1.60	1.80	1.50	1.40	1.70	1.10	3.50
かさ比重 ds [g/100cm ³]	1220	870	964	603	641	514	285	438	216	204	1480

【0061】

実施例 7～12、比較例 6～9

実施例 1～6 及び比較例 1～4 で得られた炭酸カルシウムからなる樹脂添加物を乾燥し、該樹脂添加物に対して 1.5 重量%に相当する 2-エチルヘキシルホスフェートを添加してヘンシェルミキサーを用いて 115℃・45 分の運転条件で表面処理し、更に該樹脂添加物に対して 1.5 重量%に相当するステアリン酸を、ヘンシェルミキサーを用いて 115℃・45 分の運転条件で表面処理した。

得られた樹脂添加物を、ポリプロピレン単独重合体（日本ポリケム社（株）製 ノバテック P P F L 6 C K : M F R 2.5 g/min., I. I 95.5%）100 重量部に対して 0.5 重量部添加して、ヘンシェルミキサーで 5 分間混合して樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物で、ポリプロピレン単独重合体を挟み込む 3 層構成の積層シートとなるよう 3 層ダイを用いて共押し出し成形を行い、得られた積層シートをロールの周速差を利用し 115℃の温度下で長さ方向に 5 倍延伸し、次に 165℃のテンターオープン中で幅方向に 9 倍延伸し、中心の層厚さが 22 μ m、両表面層の厚さが 1.5 μ m の 2 種 3 層のフィルムを得た。得られたフィルムの片側表面をコロナ放電処理し、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

得られた二軸延伸ポリプロピレンフィルムの物性を下記の方法で評価し、その結果を表 2 に示す。

【0062】

1) 粒子分散性

得られたシートを透過型顕微鏡で観察して下記の基準で判定した。

- ◎：凝集粒子あるいは粗大粒子は観察されない。
- ：凝集粒子あるいは粗大粒子がわずかに観察される。
- △：凝集粒子あるいは粗大粒子がかなり多く観測される。
- ×：凝集粒子あるいは粗大粒子が多く観測される。

【0063】

2) 耐ブロッキング性

2 枚のフィルムを接触面積が 10cm² で重ねて 2 枚のガラス板間に挟み、50 g/cm² の加重をかけて 40℃の温度条件下で 72 時間放置し、ショッパー型試験機で引き剥がすときの最大荷重を測定した。

【0064】

3) ヘイズ

A S T M- D-1003-61 T に準拠し、ポイック積分球式ヘイズメーター（日本精密光学製 SEP-HS-30D）で測定した。

【0065】

4) 光沢

J I A- K7105 に従い、20℃で測定した。

【0066】

5) 耐スクラッチ性（傷つき性）

一辺 63 c m の正方形のスリップテスター用そりにサンプルフィルムを巻き付け、加重 3 k g の条件で別のサンプルフィルム上を 30 回滑らせた後のヘイズの変化量を測定した。

【0067】

6) 総合評価

◎：極めて良好である。

○：良好である。

△：やや不良である。

×：不良である。

【0068】

実施例 13

実施例 1 で得られた炭酸カルシウムからなる樹脂添加物を乾燥し、該樹脂添加物に対して 2-エチルヘキシルホスフェートの表面処理を除外する以外は、実施例 7～12、比較例 6～9 と同様にして二軸延伸ポリプロピレンフィルムを作成し評価した。その結果を表 2 に示す。

【0069】

比較例 10

比較例 5 の樹脂添加物を 2-エチルヘキシルホスフェートやステアリン酸による表面処理を行わない以外は、実施例 7～13、比較例 6～9 と同様にして二軸延伸ポリプロピレンフィルムを作成し評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
樹脂添加物の実施例、比較例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
粒子の分散性	◎	◎	◎	○	○	△	◎	○	○	△	○	◎
耐ブロッキング性 [g/10cm ²]	170	230	240	290	295	370	210	480	510	340	780	435
ヘイズ [%]	0.9	1.1	1.2	1.3	1.4	1.6	1.1	1.9	1.7	1.4	1.8	1.7
光沢 [%]	130	135	138	128	135	134	136	139	142	137	148	143
耐スクラッチ性 [%]	0.2	0.3	0.4	0.4	0.2	0.6	0.3	0.9	0.7	1.1	0.7	0.9
総合評価	◎	◎~◎	◎~◎	○	○	△	◎~◎	×	×	×	×	×

【0071】

実施例 14～19、比較例 11～14

実施例 1～6 及び比較例 1, 2, 4 で調整した炭酸カルシウムの懸濁液と、比較例 3 の樹脂添加物を水に懸濁させ、該樹脂添加物に対して 1.5 重量%に相当するトリエチルホスフェートを添加して攪拌して表面処理し、更に該樹脂添加物に対して 1.5 重量%に相当する表面処理剤（アクリル酸とメタクリル酸ブチルの各々の重量比が 70:30 の共重合体であり、アクリル酸部分が有する全カルボキシル基の 20% がアンモニウム塩になっているもの）を攪拌下で表面処理し、その後エチレングリコールスラリーを添加し、更にエバポレーターを用いてフランシングして水を除去し、炭酸カルシウムのエチレングリコールスラリーを調製した。エチレングリコール中の炭酸カルシウムの固形分濃度は 20.0 重量%であった。

これらのエチレングリコールスラリーをポリエステル化反応前に添加してポリエステル化反応を行い、ブロッキング剤を 0.3 重量%含有した極限粘度数（オルソクロロフェノール、35℃）0.62dl/g のポリエチレンテレフタレート（PET）を調製した。該 PET を 160℃ で乾燥した後、290℃ で熔融して押し出し、40℃ に保持したキャストイングドラム上に急冷固化させて未延伸フィルムを得た。引き続き、該未延伸フィルムを加熱ローラーで 70℃ に余熱した後、赤外線ヒーターで加熱しながら立て方向に延伸した。続いて 90℃ の温度で横方向に延伸した後に 200℃ で熱処理し、厚さ 4.5 μm の二軸配向フィルムを得た。この様にして得られたフィルムの品質を、以下に示す方法で評価した。その結果を表 3 に示す。

【0072】

1) ポリエステル組成物の粒子分散性

ポリエステル組成物を透過型顕微鏡で観察して下記の基準で判定した。

- ◎：凝集粒子あるいは粗大粒子は観察されない。
- ：凝集粒子あるいは粗大粒子がわずかに観察される。
- △：凝集粒子あるいは粗大粒子がかなり観測される。
- ×：凝集粒子あるいは粗大粒子が多く観測される。

【0073】

2) ポリエステル組成物の溶融時の比抵抗値 (ρ)

285℃の温度でフィルムを溶融してその比抵抗値を測定する。

なお、該測定はポリエステル製造時に添加する触媒金属量を少なくするか、金属の活性低下を目的に燐酸、あるいは燐酸エステル等の燐化合物を添加することが知られている。本発明では、触媒金属として酢酸リチウムをポリエステルに対して100 ppm添加し、更に同量の燐酸を添加して測定した。

【0074】

3) フィルムの耐摩耗性評価-I

1/2インチ幅にフィルムをスリットしたものを、図1に示すテープ走行性試験機を使用し、ステンレス製固定ピン7（表面荒さ0.58）上に角度150度で接触させ、毎分2mの速さで約15cm程度往復運動させる。なお、この場合の入側テンションT1を70gとする。

この操作を50回繰り返した後に、固定ピン7との接触面に生じたスクラッチを目視観察し、下記の基準で耐摩耗性を判定した。

◎：スクラッチが殆ど生じない。

○：スクラッチの発生が僅かである。

△：スクラッチの発生がフィルムの表面の半分を占める。

×：スクラッチの発生がフィルム全面に発生する。

【0075】

4) フィルムの耐摩耗性評価-II

フィルム走行面の切れ性を、5段のミニスーパーカレンダーを使用して評価する。

カレンダーはナイロンロールとスチールロールの5段カレンダーで、処理温度は80℃、フィルムにかかる線圧は200 kg/cm、フィルムスピードは70m/分で走行させる。走行フィルムは全長3000m走行させた時点でカレンダーのトップローラーに付着する汚れでフィルムの切れ性を下記の基準で評価する。

◎：ナイロンロールの汚れが全く無し。

○：ナイロンロールの汚れが殆ど無し。

△：ナイロンロールが汚れる。

×：ナイロンロールが非常に汚れる。

【0 0 7 6】

5) フィルム表面の粗大突起数

フィルム表面にアルミニウムを薄く蒸着した後に、二光束干渉顕微鏡を用いて四重環以上の粗大突起数（測定面積 1 mm^2 当たりの個数）をカウントし、粗大突起数の多少により下記の基準でのランク付けで表す。

- 1 級 ： 1 6 個以上
- 2 級 ： 1 0 ～ 1 5 個
- 3 級 ： 6 ～ 9 個
- 4 級 ： 2 ～ 5 個
- 5 級 ： 0 ～ 1 個

【0 0 7 7】

6) フィルムの絶縁破壊電圧

交流耐圧試験機を用い、J I S - C 2318 に準じて測定した。即ち、10 k V 直流耐電圧試験機を用い、23℃・50 R H の雰囲気下で 100 V / sec. の速度で電圧上昇させ、フィルムが破壊しショートした時の電圧を測定した。

【0 0 7 8】

7) 絶縁抵抗特性

得られたフィルム表面に抵抗加熱型金属蒸着装置を使用し、真空室の圧力を 0.1 P a 以下に設定してアルミニウムを 350 Å の厚みに、ポリエステルフィルムの長手方向にマージン部を有するストライプ状に蒸着した（蒸着部 8 mm、マージン部 1 mm の繰り返し）。

得られたアルミ蒸着ポリエステルフィルムを、左または右に幅 1 mm のマージン部を有する 4.5 mm 幅のテープ状にスリットした。更に左マージンおよび右マージンの蒸着フィルムを各一枚ずつを幅方向に蒸着部が 0.5 mm ずつはみ出す様に巻回して巻回体を得た。

【0 0 7 9】

この巻回体を温度 140 ℃・圧力 5000 k P a で 5 分間プレスし、プレス後の巻回体の両端面にメタリコンを溶融してリード線とした後に、液状エポキシ樹脂を含

浸させ、次いで粉末状エポキシ樹脂を加熱溶融させて厚さ0.5 mmの外装を有する、静電容量0.1 μ Fのフィルムコンデンサーを得た。得られたフィルムコンデンサーの静電容量〔C〕は、横河ヒューレットパカード社製LCRメーター4284Aを用い、23℃・50%RHの雰囲気下で測定した。

また、得られたフィルムコンデンサーを、横河ヒューレットパカード社製の高抵抗計4329Aを用い、23℃でコンデンサーの電極間に100 Vの直流電圧を印可して、抵抗値Rを測定した。

なお、抵抗値Rは電圧添加直後に最大値を示し、その後低下するため、その最大値をRとした。そして、コンデンサーの絶縁抵抗評価は、上記の静電容量と抵抗値の積〔C×R〕で行った。

【0080】

8) 総合評価

◎：極めて良好である。

○：良好である。

△：やや不良である。

×：不良である。

【0081】

実施例 20

実施例1で得られた炭酸カルシウムからなる樹脂添加物を乾燥し、該樹脂添加物に対してトリエチルホスフェートの表面処理を除外する以外は、実施例14～19、比較例11～14と同様にして二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを作成し評価した。その結果を表3に示す。

【0082】

比較例 15

比較例5の樹脂添加物に対して2-エチルヘキシルホスフェートやステアリン酸による表面処理を行わない以外は、実施例14～19、比較例11～14と同様にして二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを作成し評価した。その結果を表3に示す。

【0083】

【表 3】

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
樹脂添加物の実施例、比較例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
粒子分散性	◎	◎	◎	○	○	△	◎	△	○	△	○	○
溶融時の比抵抗値 ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	4×10^{-8}	2.3×10^{-8}	1.8×10^{-8}	1.8×10^{-8}	1.2×10^{-8}	1.2×10^{-8}	2.1×10^{-8}	6.9×10^{-5}	5.5×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-7}	2.3×10^{-8}
摩擦特性評価I	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	×	○	○	△
摩擦特性評価II	◎	○	◎	○	◎	○	◎	△	△	△	○	×
粗大突起数	5級	4級	4級	4級	4級	3級	4級	3級	3級	3級	3級	1級
絶縁破壊電圧 [$\text{V} \cdot \mu\text{m}$]	830	730	720	720	710	670	730	450	380	350	420	250
絶縁抵抗特性 CxR [$\Omega \cdot \text{F}$]	4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.6×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.6×10^{-4}	8×10^{-3}	1.4×10^{-4}	8.6×10^{-3}	8.4×10^{-3}	2.3×10^{-2}	6.9×10^{-3}	7.8×10^{-3}
総合評価	◎	○	○	○	○	△	○	×	×	×	×	×

【 0 0 8 4 】

【発明の効果】

叙上のとおり、本発明の樹脂添加物は樹脂との親和性が良好で、適度な応力緩和作用を有し、フィルムや繊維等の樹脂組成物に良好な滑り性を付与し、また、耐ブロッキング性、耐スクラッチ性に優れた樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

フィルムの耐摩耗性を評価するための装置の説明図である。

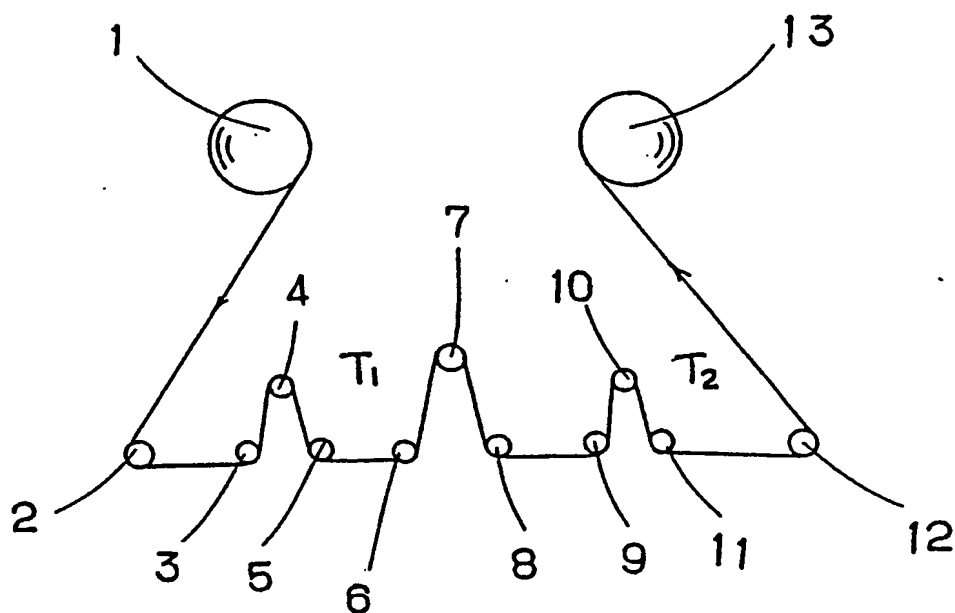
【符号の説明】

- 1 巻きだしリール
- 2 テンションコントローラー
- 3、5、6、8、9、11 フリーローラー
- 4 テンション検出機（入側）
- 7 固定ピン
- 10 テンション検出機（出側）
- 12 ガイドローラー
- 13 巻取りリール

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂に滑り性を付与し、耐ブロッキング性、耐スクラッチ性に優れた樹脂組成物を与える樹脂添加物を提供する。

【解決手段】 炭酸カルシウムからなる一次粒子の凝集体で構成され、前記凝集体と強度とが式 $5 \leq S_t \leq 25$ (S_t : 微小圧縮試験機で測定した凝集体粒子の引張り強度 [MPa]) を満足することを特徴とする樹脂添加物である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 0 2 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 0 8 4 4 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県明石市魚住町西岡 1 4 5 5 番地

氏 名

丸尾カルシウム株式会社